

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002242359  
PUBLICATION DATE : 28-08-02

APPLICATION DATE : 14-02-01  
APPLICATION NUMBER : 2001036642

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI MASANORI;

INT.CL. : E04C 2/08 E04B 1/92 E04D 3/16 E04F 13/12

TITLE : PURE TITANIUM MATERIAL FOR BUILDING MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pure titanium material for a building material suitable for the building material such as a roofing plate, an exterior wall material or the like.

SOLUTION: For the pure titanium material having more than 0.1% to 20% of the residual ratio of an oxidizing film (scale) of the surface after the descale, after the pure titanium material is annealed in the atmosphere, when an acid pickling treatment is applied to make descale, the residual ratio of the scale of the surface becomes more than 0.1% to 20% to enable the pure titanium material to manufacture.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-242359

(P2002-242359A)

(43) 公開日 平成14年 8 月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
E 0 4 C	2/08	E 0 4 C 2/08	B 2 E 0 0 1
E 0 4 B	1/92	E 0 4 B 1/92	2 E 1 0 8
E 0 4 D	3/16	E 0 4 D 3/16	2 E 1 1 0
E 0 4 F	13/12	E 0 4 F 13/12	A 2 E 1 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-36642(P2001-36642)

(22) 出願日 平成13年 2 月14日 (2001. 2. 14)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 黒田 篤彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 高橋 正憲

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 建材用純チタン材

(57) 【要約】

【課題】屋根用板材、外壁材等の建築用の素材として好適な建材用純チタン材を提供する。

【解決手段】脱スケール後の表面の酸化皮膜(スケール)の残存率が0.1%以上20%以下である純チタン材で、純チタン素材を大気中で焼鈍した後、酸洗処理を施して脱スケールするに際し、表面のスケールの残存率を0.1%以上20%以下とすることにより製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に焼鈍処理で生じた酸化皮膜が残存する建材用純チタン材であって、前記酸化皮膜の残存率が0.1%以上2.0%以下であることを特徴とする建材用純チタン材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屋根用板材、外壁材等の建築用の素材として用いられる建材用純チタン材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタンは軽量でしかも耐食性に優れ、また熱膨張係数が小さい等の特徴を有しており、これらの特徴を生かして屋根材などに多く用いられている。特に、海水に含まれる塩分が飛散する海浜地域においては、従来のステンレス鋼製の屋根材では腐食の問題が起るため、チタン製の屋根材が用いられるケースが増えてきている。また、高層建築物の外装材にもチタンが多用されてきており、このような建材用としての用途が増加している。

【0003】建材用のチタン材としては、JIS H4600に規定される1種から3種の工業用純チタン板、その中でも特に1種の軟質のチタン板が主として用いられている。このような建材用のチタン材（以下、これらを「建材用純チタン材」または単に「純チタン材」という）としては、例えば、Feを100～600ppm、NiおよびCrを100～700ppm含有させ、かつFe、NiおよびCrの合計含有量を1000ppm以下とすることにより表面光沢を抑えた外装用に適した建築用純チタン板が公知である（特許第3052787号公報）。

【0004】ところで、純チタン材を屋根などの外装に用いた場合に、耐食性は良好であるため特に問題はないが、長期にわたって使用する間に表面の酸化皮膜が徐々に成長し、変色を起こすという問題が出てきている。純チタン材の表面の酸化皮膜が成長して厚さが増すと、皮膜の厚さに応じて干渉色による着色が部分的に、あるいは全面に生じ、建設当初の金属色が失われるため、建築物の外観の美観さが著しく損なわれる。

【0005】前記の変色は、建築物の外表面のなかでも水はけの悪い領域で激しく起こることが問題となっており、雨水などが流れる部分を中心に変色が進行する。この変色が生じる機構（メカニズム）は完全には解明されていないが、水が純チタン材の表面に残留すると、大気中の硫酸化物などがこの水に溶解して薄い酸が生じ、この酸との化学反応により純チタン材から極微量のチタンが溶解することによって変色が進行するものと考えられる。

【0006】建築用外装材等に用いられるチタンおよびチタン合金の経時的な変色を抑制するために、例えば特

開平8-283985号公報では、チタンまたはチタン合金材の表面に形成された酸化皮膜の表層に、Ni、Cu、Cr、Au、Ag、白金族元素のうちの1種以上、もしくはそれらを主成分として含む合金からなる厚さ0.1μm以下のメッキを施す技術が提案されている。この方法によれば、チタンまたはチタン合金材表面の変色を抑えることが可能である。しかし、メッキによる製造コストの上昇は避けられない。

【0007】また、特開2000-1729号公報では、厚さ10nm（100オングストローム）の酸化皮膜が素地表面に存在するとともに、その表面酸化皮膜中のC量が30原子%以下であり、かつ前記酸化皮膜下の素地表層部におけるC量が30原子%以下である耐変色性に優れたチタンまたはチタン合金材が提案されている。このチタンまたはチタン合金材では、酸化皮膜のNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等に対する障壁作用や素地チタン材の耐食性を劣化させるCを所定量以下に抑えているので、変色しにくいと考えられる。しかし、酸化皮膜の厚さやその酸化皮膜中のC量等の測定はオージェ電子分光法で行わなければならない、測定に手間がかかり、製品全体の品質保証が難しいという問題がある。また、建築物の外表面の雨水などが流れる部分を中心に部分的な変色が起こるという前述した問題に対しては必ずしも十分な解決方法であるとは言い難い。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況に鑑みなされたもので、屋根用板材、外壁材等の建築用の素材として長期にわたって使用しても変色を起こし難い建材用純チタン材を提供することを課題としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明者らは種々検討を重ねた。その結果、純チタン材の製造過程で、冷間圧延により所定の板厚とした後、成形性、加工性を付与するために行う焼鈍処理（大気中での焼鈍処理）の際に表面に生成するスケール（酸化皮膜）の有無によって純チタン材表面の親水性が大きく異なり、それが前記の建築物の外表面のなかでも水はけの悪い領域で起こる変色に顕著な影響を及ぼすことを見いだした。

【0010】建材用純チタン材（例えば、板材）は、一般に、スポンジ状の金属チタンを真空中でアーク溶解して得たインゴットを分塊圧延し、さらに熱間圧延、冷間圧延により所定の板厚とした後、焼鈍処理を施すことにより製造される。焼鈍処理の方法として、アルゴン雰囲気中で焼鈍する雰囲気焼鈍法と、大気中で焼鈍する大気焼鈍法とがあるが、大気焼鈍法の場合には、焼鈍後、純チタン材表面に生成したスケールを除去するため、溶融塩中への浸漬および酸洗処理を施す。この溶融塩中浸漬および酸洗処理の際に、純チタン材表面のスケール（酸

化皮膜)を全て除去するのではなく、一部を残存させると、純チタン材表面の排水性がよくなって、前記の建築物の外表面の水はけの悪い、雨水などが流れる部分を中心に生じる変色を抑制することができる。

【0011】本発明はこのような知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記の建材用純チタン材にある。

【0012】表面に焼鈍処理で生じた酸化皮膜が残存する建材用純チタン材であって、前記酸化皮膜の残存率が0.1%以上20%以下である建材用純チタン材。

【0013】ここでいう「酸化皮膜の残存率」とは、冷間圧延により所定の板厚とした後に行う大気中での焼鈍処理により生成した酸化皮膜(以下、通常と呼称に従い、「スケール」という)の残存率、すなわち、焼鈍処理後、酸洗による脱スケールで母材から剥離せずに純チタン材表面に残存しているスケールの比率である。この「残存率」は、純チタン材の表面を100倍程度の倍率下で顕微鏡観察し、その観察視野内において上下方向および左右方向に等間隔で直交するそれぞれ20本の直線を押して(これら直線の交点数の合計は400点)、スケールが存在する交点数の全交点数(400点)に対する割合を百分率で表したものである。

【0014】表面のスケールの残存率が上記の範囲(0.1%以上20%以下)内に入る建材用純チタン材では、その表面における水(純水をいう)との接触角が80度以上となる。したがって、上記の建材用純チタン材は、「表面における水との接触角が80度以上である純チタン材」とであると規定することができる。なお、前記の「接触角」とは、純チタン材表面に水滴を滴下したときのその水滴の形状を模式的に示す図1において、水滴2の外縁が純チタン材表面1に接する点Pにおける接線L(すなわち、水滴2の輪郭を表す曲線SのP点における接線)と、前記純チタン材表面1とがなす角度 $\theta$ をいう。滴下する水滴は1ml(ミリリットル)とする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の建材用純チタン材について詳細に説明する。

【0016】本発明の建材用純チタン材は、脱スケール後の表面のスケールの残存率が0.1%以上20%以下の純チタン材である。通常は、板材、すなわち純チタン板である。

【0017】スケールの残存率は、0.1%以上20%以下とすることが必要である。スケールの残存率が0.1%未満であると、純チタン材表面の排水性が悪くなり、水が純チタン材表面に残留しやすくなるため、前述したように、大気中の硫酸化物などがこの水に溶解して薄い酸が生じ、この酸とチタンとの化学反応が起こって変色が促進されると考えられる。一方、前記残存率が20%を超えると、純チタン材の表面が全体として黒色化し、外観の美観さが損なわれる。

【0018】スケールの残存率が上記の範囲内であると、純チタン材表面における水との接触角が80度以上となる。したがって、表面における水との接触角が80度以上であれば、純チタン材表面の排水性がよくなって、前述した建築物の外表面の雨水などが流れる部分を中心に生じる変色を抑制することができる。

【0019】上記本発明の建材用純チタン材は、純チタン素材を大気中で焼鈍した後、酸洗処理を施して脱スケールするに際し、表面のスケールの残存率を0.1%以上20%以下とすることにより製造することができる。なお、前記の「純チタン素材」とは、所定の板厚または形状の純チタン素材であって、成形性、加工性を付与するために行う焼鈍処理に供し得る素材をいう。例えば、前述のアーク溶解によるインゴットを分塊圧延し、さらに熱間圧延、冷間圧延により所定の板厚にした純チタン板をいう。

【0020】前述したように、建材用の純チタン材は、通常、スポンジ状の金属チタンをアーク溶解して得たインゴットを分塊圧延し、さらに熱間圧延、冷間圧延により所定の板厚とし、その後、焼鈍処理を施すことにより製造される。焼鈍処理の方法として、アルゴン雰囲気中で焼鈍する雰囲気焼鈍法と、大気中で焼鈍する大気焼鈍法とがあるが、焼鈍時に生成したスケールが表面に一部残存している本発明の建材用純チタン材を製造するにあたっては、大気焼鈍法を採用する。雰囲気焼鈍のみではスケールを純チタン材表面に上記のように部分的に形成させることは困難だからである。なお、焼鈍処理を施すのは、結晶粒径を制御し、機械的性質を調整して成形性、加工性を付与するためである。

【0021】焼鈍処理の後、酸洗処理を施して純チタン材の表面に生成したスケールを除去するのであるが、このとき、純チタン材表面に生成したスケールを全て除去するのではなく、一部を残存させる。すなわち、脱スケールの際、素材表面の凸部などが優先的に脱スケールされ、凹部では脱スケールが比較的遅れるので、表面全体が完全に脱スケールされる前の適切な段階(スケールの残存率が0.1%以上20%以下となる段階)で脱スケールを中止するのである。この「適切な段階」は、酸洗処理の条件(例えば、酸洗液の温度、浸漬時間等)とスケールの残存率との関係をあらかじめ求めておくことにより容易に把握することができる。なお、酸洗処理では、通常用いられる硝酸酸水溶液を使用すればよい。

【0022】上記の酸洗処理を行うに際し、通常は、焼鈍処理の後、純チタン材を、まず熔融塩中に浸漬し、次いで酸洗槽に浸漬する。酸洗処理の前に熔融塩中での浸漬処理を行うのは、酸洗処理によるスケールの除去が母材を溶解して母材表面のスケールを脱落させることにより行われるので、熔融塩中に浸漬して母材表面のスケールを部分的に破壊し、酸洗液の母材表面への到達を容易にするためである。

以下とした。

【0024】純チタン板の表面光沢の観点からは、Fe、Ni、Crが適当量含有されている方が良い。これらの元素は、純チタンの結晶粒界に偏析する傾向がある。この偏析部は、チタン材を冷間圧延し、焼鈍した後の酸洗の際に、優先的に腐食を受けるため、純チタン表面に凹凸が形成される。その結果、純チタンの表面は、光沢が抑えられた、光線を反射しにくい性状となる。一方、これらの元素の含有率が低過ぎる場合には、酸洗時に結晶粒界が腐食されにくいので、光沢を抑えられる程の凹凸が表面に形成されない。そのため、酸洗後の表面は平滑で光沢度の高い、きらきらとした印象を与える製品となる。したがって、Fe、Ni、Crの3元素は、ある程度含有させる必要があり、酸洗によって表面光沢が抑えられた製品を得るためには、Fe 100ppm以上、Ni+Cr 100ppm以上が必要である。Fe、Ni、Cr含有率が、この下限値と上記の成形性の観点から定められた上限値との範囲内にある場合には、本発明の目的とする表面光沢の抑えられた、成形性の良い純チタン板を得ることができる。

【0025】なお、純チタン中のO含有率は低い方が望ましいので、下限は特に規定しないが、原料からの混入が避けられないので、実用的には200ppm程度となる。

【0026】純チタン板の表面光沢に対しては、上記のFe、Ni、Cr含有率の他に、純チタン板の結晶粒径が影響を及ぼす。J1SH0501求積法によって得られる平均結晶粒径が70 $\mu$ m以上の場合には、表面光沢の抑制効果が小さい。それぞれの結晶粒が大き過ぎる場合には、結晶粒界の凹凸が表面光沢の抑制に反映されにくいためである。したがって、純チタンの結晶粒径は70 $\mu$ m以下とすることが望ましい。なお、平均結晶粒径の下限は特に規定されない。実生産上、下限は5 $\mu$ m程度となる。

【0027】純チタン板の表面光沢に対しては、上記の3元素の含有率、平均結晶粒径に加えて、適正な酸洗条件を選ぶことが望ましい。焼鈍後の純チタン板の酸洗液としては硝酸水溶液を用いる。硝酸(HF)の濃度が重量%で2%(以下、酸洗液の濃度表示は重量%)未満の場合には、焼鈍によって生成した純チタン表面のスケールを十分に除去することができない。一方、HFの濃度が7%を超えると、酸洗時の反応が激しく、純チタン板表面に酸焼けと称するムラが発生する。また、酸(HNO<sub>3</sub>)の濃度が4%未満の場合には、酸洗後の純チタン表面に酸洗反応生成物が付着して残るために、表面が

汚れて、ムラのある黒みを帯びた状態となる。HNO<sub>3</sub>濃度が20%を超えると、表面の光沢度が高くなり過ぎるので、表面光沢を抑えた純チタン板が得られない。HNO<sub>3</sub>の濃度が高過ぎる条件では光沢度が高くなる原因は、硝酸がチタンの酸洗反応を抑える働きがあるため、結晶粒界の優先的な腐食が起こりにくく、結晶粒界に凹凸が形成されにくいためである。

【0028】酸洗液については、HF、HNO<sub>3</sub>の濃度の他に、両者の濃度比HNO<sub>3</sub>/HFについて適正な条件を選ぶことが望ましい。HNO<sub>3</sub>/HFが1未満では、酸洗後の純チタン板表面が汚れて、ムラのある黒みを帯びた状態となる。HNO<sub>3</sub>/HFが5を超えると、純チタン板表面の光沢度が高くなり過ぎるため、表面光沢を抑えた純チタン板が得られない。

【0029】したがって、本発明に用いる酸洗液としては、HFの濃度が2%以上、7%以下、HNO<sub>3</sub>の濃度が4%以上、20%以下、両者の濃度比HNO<sub>3</sub>/HFが1以上、5以下の硝酸水溶液が適している。

【0030】本発明の純チタンは、前記の範囲内でFe、NiおよびCrを含むことを許容している。したがって、純チタン製造用のチタン原料として、チタンスクラップまたは純度の低いスポンジチタン等の安価な原料を使用することができる。これらの原料は、単独で用いてもよいし、両者を併用してもよい。また、これらの原料では、Fe、Ni、Cr等の含有率が高くなり過ぎる場合には、純度の高いスポンジチタンを配合することにより、成分調整するのがよい。チタンスクラップあるいは純度の低いスポンジチタン等のチタン原料に含まれる不純物としてのFe、Ni、Cr等の含有率は、変動幅がかなり大きい。したがって、これらの原料を使用する場合には、予め、不純物元素の含有率を調査しておき、本発明の純チタンの化学組成範囲に入るように、原料配合を決めることが必要である。

【0031】

【実施例】

(実施例1) 実施例1では、純チタン板の成形性、表面光沢に及ぼす、O、Fe、NiおよびCr含有率の影響を調査した。

【0032】表1に、供試材作製用に用いた純チタンチタンインゴット20本の化学組成を示した。供試材No. 1~13は本発明の純チタン、供試材No. 14~20は比較材としての純チタンである。

【0033】

【表1】